



TITLE:

# 空気酸化炭およびフミン酸の性状 に関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

山川, 敏雄

---

CITATION:

山川, 敏雄. 空気酸化炭およびフミン酸の性状に関する研究. 京都大学,  
1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213176>

RIGHT:

氏 名	山 川 敏 雄 やま かわ とし お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 285 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	空 気 酸 化 炭 お よ び フ ミ ン 酸 の 性 状 に 関 す る 研 究

(主 査)  
論文調査委員 教授 武上善信 教授 市川克彦 教授 新宮春男

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は石炭から軽度な空気酸化分解によって不溶性有機酸を製造することを目的としてその分解過程を追及し、得られた酸化炭および再生フミン酸の性状を明らかにしてこれらの利用の基礎資料を求めると共にあわせて石炭の化学構造についても考察を加えたものであって6章からなっている。

第1章は亜炭から無煙炭に至る各種石炭化度の7種の試料を空気酸化し、重量変化とガス分析とから離脱炭素量、離脱水素量、酸素固定量を求め、これらをもととして酸化反応の挙動を検討したものである。酸化炭中に固定される反応酸素の割合は試料炭の石炭化度が高く酸化温度が低いほど大きく、反応初期において大きい。低石炭化度の試料では反応初期から水と共に炭酸ガス、揮発性含酸素有機物の放出が著るしく、瀝青炭以上の石炭化度の試料では反応初期にはほとんど水素の離脱と酸素の結合・固定のみが起り、石炭化度が高くなると共に水素の離脱および酸素の結合速度が小さくなる。これらの結果から著者は酸化の進行に伴って酸素の内部拡散、水素の引き抜きと酸素の結合、含酸素構造の分解の順に移行していった反応するものと考えられることを示している。

また反応酸素量(X)と反応時間(t)の関係について比較的低温度における初期酸化反応においては、Schmidt—Elder の示した  $X=ct^b$  なる式が成り立つが、反応温度が高くなると石炭化度の低い試料から順にこの式から外れるようになると述べている。

第2章では空気酸化炭の性状をその元素組成および酸性基の分布をもとに検討し、あわせて酸化過程についても考察を加えている。酸化炭の元素組成は  $H/C-O/C$  図において傾斜は異なるが各炭種毎に一本の直線で現われ、その傾斜すなわち離脱水素対固定酸素比は石炭化度の低いほど大きいことを明らかにしている。酸化における酸素固定の状況については酸化初期にまず非酸性酸素が増加し、次にフェノール性水酸基、カルボキシル基態酸素の順に増加し、石炭化度が低く、酸化温度が高く、酸化時間が長いほど酸化時間が長いほど酸性基の固定酸素中に占める割合が高くなることを認め、酸性基酸素量は固定酸素中の1/3~2/3の範囲にあり、その1/2がカルボキシル基であることを示している。試料炭の石炭化度が高く

なるにしたがって反応酸素中に占める固定酸素の比率が大きくなると共に比較的安定な非酸性酸素の占める割合も大きくなるという事実は、石炭化度の高い場合にはその芳香族部が大きく酸素がキノン型カルボニルとして結合され易いと考えることによって説明されうることを述べ、これらの酸性基の生成状況に関する考察からフェノール性水酸基、カルボキシル基について所望の性格をもつ酸化炭を得るには炭種、酸化条件の選択が重要であると論じている。

第3章は酸化炭からのフミン酸のアルカリ抽出に影響を及ぼす諸因子、再生フミン酸の収量、組成などを系統的に検討すると共に、アルカリ抽出に伴う加水分解の意義を論じたものである。まず亜炭からのフミン酸の抽出についてはフミン酸収量が抽出についてはフミン酸収量が抽出条件に左右されて大きく変化することが認められ、これは亜炭がフミン酸の重合構造をもち、軽度の酸化あるいは加水分解によって低分子化したためと考えられることを示し、次に同一酸化条件で得られた酸化炭からの再生フミン酸の収量は石炭化度83~85%の粘着炭において最も高く、このことは粘着炭において石炭の橋かけ構造の密度が最も小さいこと、高石炭化度炭では芳香族環の縮合が進み酸化に対する抵抗が大きくなっていることなどから説明できるものであることを示している。

空気酸化炭から得られる再生フミン酸の組成は炭素55~60%、水素3.5~4.5%、酸素30~40%、フェノール性水酸基6~10%、カルボキシル基10~15%であり、酸化炭の場合に比較して組成上の変化の範囲は小さいが水素、酸素、酸性基は著しく増加しており、試料炭の石炭化度の順にフミン酸の炭素量ならびに酸性基当量も大きくなっていることを認め、再生フミン酸の骨格構造については出発原料の石炭の石炭化度が高いほど芳香族部の縮合の程度も進んでいることを示している。さらに低分子量生成物に着目してアルカリ抽出時の加水分解について論じ、酸化炭からフミン酸に至る過程における橋かけ構造や周辺構造の含酸素構造の開裂による新しい酸性基の生成について述べている。

第4章は再生フミン酸の溶解性、コロイド性、アルカリ溶液の着色の状況などを検討したものである。溶解性についてはフミン酸のアルカリ溶液にエタノールを逐次添加することによってフミン酸の分別を行なうことを明らかにしている。いずれのフミン酸もかさ高なクリーム状沈殿を生じ、その乾膠体は弱酸型イオン交換樹脂に類似のイオン交換性を示し、ここで観察された溶解性、コロイド的性質などからフミン酸には線状構造の高分子構造は考え難く、石炭化の進行と共に大きくなる芳香族縮合核とその周辺含酸素基からなる単位体が結合された可撓性の小さい比較的剛直な構造を有するものと考えられることを推定している。

フミン酸アルカリ溶液の可視部吸収スペクトルは長波長側で吸収が漸減する曲線で示されるが、石炭化度が高くなるに従い深色的かつ濃色的になり、石炭化に伴う芳香族環縮合の進行と共役カルボニルの存在が推論されている。フミン酸溶液の褪色は空気中の酸素による緩慢な酸化によるものであって、低石炭化度炭からの試料では速かであることを示し、ついで褪色に伴う溶存成分の変化の状況をも明らかにしている。またフミン酸の遊離基密度についても調べている。

第5章では熱天秤および示差熱分析によって空気酸化炭、再生フミン酸、天然フミン酸の熱分解特性を明らかにしている。瀝青炭からの酸化炭についてのDIG（熱天秤分析）曲線は酸化の進行に伴い、まず450°C付近の主分解ピークが小さくなり、次に250°Cおよび550°Cにゆるやかなピークが現われ、酸化温

度が高くなると主分解ピークが次第に高温側に移り、250~300°C のピークが消え 550°C 付近を中心とする幅広い山に統合されるに至ることを示し、このような変化は石炭化度の低い場合ほど早くかつ顕著に現われるものであるが、いずれの石炭についても共通に見られる現象であり、酸化の進行に伴って熱分解挙動は段階的な形式から次第に各種の反応が複雑に重畳した型式に移行して行くと解釈されうるものであることを示している。

酸化炭の DTA (示差熱分析) 曲線もほぼ DTG の場合に対応しており、両者を総合的に考えて 200~250°C のピークは脱水縮合による吸熱であり、DTG の主分解ピークは炭酸ガスの離脱に相当し、この場合は分解の吸熱と縮合の発熱とがつり合って熱的变化が小さく 550°C 以上では脱水素、脱一酸化炭素縮合による発熱が起っていることを明らかにし、さらに天然フミン酸、再生フミン酸の熱分解挙動の相異を明らかにしている。

第 6 章では熱分解で発生するガスおよび揮発分の分析を行ない、前章に続いて酸化炭およびフミン酸の熱分解特性の解明を行なっている。酸化炭の熱分解で生じる揮発分は酸化の進行に伴って急激に減少し、この際の揮発分の組成には炭素の減少と酸素の増加が認められ、赤外線吸収スペクトルから脂肪族水素の減少とカルボニル基の生成とを結論している。酸化の進んだ酸化炭からの発生ガスはほとんど水、炭酸ガス、一酸化炭素からなり、水はほとんど全温度領域にわたって発生し、炭酸ガス発生は DTG の主分解ピークの形成の主因をなし、一酸化炭素はこれ以上の温度で発生が著しくなることを明らかにして前章の結果をさらに明確にし、天然フミン酸、再生フミン酸、残炭などの特長をも明らかにしている。

次に炭化物の元素組成から酸化初期試料の熱分解での物質収支を明らかにし、酸化炭およびフミン酸の含酸素構造は高い酸化温度を用いた場合ほど熱安定性が良好で脱酸素が起り難いことを示し、酸化温度の高い場合には酸化反応がより安定な構造部分にまで及んでいることを示している。一方天然フミン酸ではカルボキシル基の安定性が悪く 100°C でもすでに分解が起り始めることを明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

石炭の酸化によって有用な誘導体を製造するための多くの試みがなされているが、石炭の組成が複雑であり、炭種による組成、反応性の差が大きく、反応生成物の組成、性状、収量等についての系統的な知見は得られていない。

本論文は 7 種の石炭化度を異にする石炭を試料として選び、空気酸化条件の影響、酸化炭の性状とくに酸性基の性状、酸化炭からのアルカリによるフミン酸の抽出、フミン酸のコロイド性、溶解性、着色性などの性状、空気酸化炭およびフミン酸の熱天秤、示差熱分析、分解生成物組成による熱的特性の解明の順に一貫した研究を行なったものであって、得られた成果を分類、要約すると次のようである。

1) 石炭の空気酸化反応を炭種、酸化条件、酸化炭中の酸素の結合形態との関連において検討し、反応酸素のガス状生成物および酸化炭への分布、酸化炭に固定された酸素の結合の状況を明らかにし、とくに酸性基の生成についてはフェノール性水酸基、カルボキシル基の順に生成することを示し、炭種ならびに酸化条件を変化させたときの酸化反応過程の推移を論じている。

2) 酸化炭のアルカリ抽出によって得られた再生フミン酸について組成、酸性基の性質、コロイド的性

質，着色性などをフミン酸の構造との関連において検討し，芳香族核部分の割合の比較的大きい剛直な構造の分子であることを論じ，再生フミン酸の用途ならびにこれに適合した性状の再生フミン酸を得るための基本的な条件を明らかにしている。

3) 酸化炭，再生フミン酸の加熱による分解・縮合過程について詳細な研究を行ない，脱水，脱炭酸ガス，脱水素，脱一酸化炭素を伴う熱分解反応の過程を酸化炭および再生フミン酸製造時の反応条件との関連において把握し，再生フミン酸が熱的に比較的安定なカルボキシル基をもつものであることを明らかにし，フミン酸の分解過程に明確な説明を与えることに成功している。

これを要するに本論文は石炭の軽度空気酸化によるコロイド性有機酸の製造およびその利用について系統的な研究を行なって，これらの問題に明確な指針を与えると共に，石炭の酸化過程，フミン酸の性状などについて基本的な検討を加えて幾多の新知見を得ているものであって学術上，工業上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。